

DVOJNÁSObNÁ NUKLEÁCIA $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ A TiO_2 V SKLÁCH

LADISLAV PACH

Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Katedra chemickej technológie
silikátov, 880 37 Bratislava, Jánska ul. 1

Došlo 30. 5. 1980

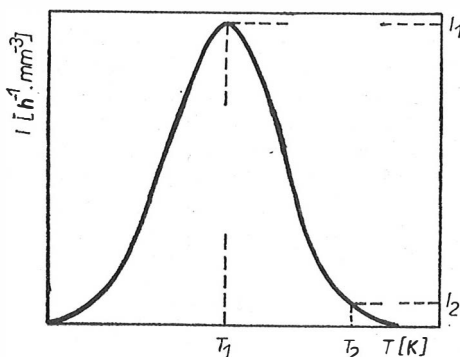
Sklá zloženia $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ a $\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$ vykazujú odlišný priebeh jednoduchej a dvojnásobnej nukleácie. V lítnokremičitom skle dvojnásobná nukleácia pri teplotách T_1 a T_2 ($T_2 > T_1$) výrazne (až $100 \times$) zvyšuje rýchlosť nukleácie v neustálenom stave. Dvojnásobná nukleácia v titaničitom skle vplýva na fázové zloženie (anatas, rutil) a na počet kryštálov. Prvá nukleácia, ak trvá dostatočne dlho, určuje fázové zloženie a druhá nukleácia vplýva na počet nukleí.

ÚVOD

Článok pojednáva o nukleácii kryštalických fáz v sklách.

Klasická teória homogénnej nukleácie novej fázy je odvodená pre jednoduchý systém presýtenej pary [1]. Platnosť tejto teórie sa potvrdila i pre zložitejšie systémy akým je sklo [2]—[5]. Tu sa však už vyskytujú určité problémy, ktoré sú spojené s definovaním materskej a novovznikajúcej fázy. Nedostatočné sú naše informácie o termodynamických vlastnostiach oboch fáz, vlastnostiach fázového rozhrania, tvare a veľkosti nukleí a možných mechanických napätiach na rozhraní fáz.

V inej oblasti, ktorá však súvisí s uvedenými problémami, sú nedostatočné informácie o odozve systému na náhlu zmenu teploty nukleácie v sklách.



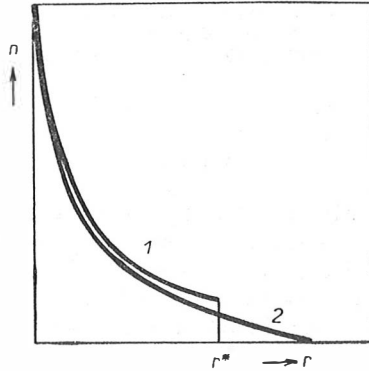
Obr. 1. Tvar závislosti rýchlosti nukleácie od teploty.

Ako je známe, v dôsledku teplotnej závislosti termodynamickej a kinetickej bariery nukleácie, závislosť rýchlosti nukleácie od teploty vykazuje priebeh, ktorý je na obr. 1. Uvažujme ustálené rýchlosti nukleácie I_1 pri teplote T_1 , I_2 pri teplote T_2 , $I_{1,2}$ pri teplote T_2 po predchádzajúcej nukleácii pri teplote T_1 (dvojnásobná nukleácia) a rýchlosť $I_{1,2,\tau}$ dvojnásobnej nukleácie v neustálenom stave pri teplote T_2 . Práca sa bude zaoberať meraním rýchlostí $I_{1,2,\tau}$ kryštalických fáz v sklách.

Nukleá sa vytvárajú v tých miestach systému, ktoré sú v dôsledku flukтуаčných zmien najbližšie k novovznikajúcej fáze [1]. Vytvárajúce sa zhluky (nukleá) rastú a rozpadávajú sa mechanizmom asociácie a disociácie jednotlivých atómov



Pre každý stav systému existuje určité rozdelenie veľkosti a počtu zhlukov (podkritické nukleá). Podľa Beckera a Döringa rozdelenie počtu a veľkosti zhlukov má plynulý priebeh (obr. 2) a počet zhlukov klesá k nule až pri veľkostiach, pre ktoré



Obr. 2. Rovnovážne rozdelenie počtu a veľkosti podkritických nuklei 1; 1 — Volmerova teória, 2 — Beckerova—Döringova teória.

platí $r \gg r^*$, pretože už u týchto nuklei je disociácia (2) málo pravdepodobná. V tomto sa v podstate líši Beckerova—Döringova teória od Volmerovej teórie [1], podľa ktorej zo systému vypadávajú nukleá, ktoré majú o jednu časticu (atóm, molekula) viac, ako kritický nukleus. Kritické nukleá však podľa Beckera a Döringa majú rovnakú pravdepodobnosť rastu i rozpadu. Narastaním nuklea pravdepodobnosť rozpadu klesá a dosahuje nulu až pri určitej veľkosti nuklea.

Náhla zmena teploty systému z teploty T_1 na teplotu T_2 (obr. 1) vyvolá zmenu rozdelenia veľkosti a počtu nuklei. Za určitý čas sa vytvorí rozdelenie odpovedajúce teplote T_2 . V ustálenom stave, podľa klasickej teórie nukleácie, príslušné rýchlosti nukleácie budú rovnaké:

$$I_{1,2} = I_2 \quad (3)$$

Pre neustálený stav platí

$$I_2 \leq I_{1,2,\tau} \leq I_1 \quad (4)$$

Rozpor s výrazom (4) sa experimentálne pozoroval v systéme $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ [6] a v skle $\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$ [7] pri nukleácii TiO_2 .

Problematiku dvojnásobnej nukleácie je výhodné sledovať ďalej v tých istých sklách z viacerých dôvodov. Sklo $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ má rovnaké zloženie ako jediná fáza kryštalizujúca zo skla tohto zloženia. V tomto skle nebolo doteraz pozorované meta-stabilné odmiešanie pod čiarou liquidus, preto sa môže uvažovať o homogénnej

nukleácii v objeme. Napokon sklo $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ bolo študované mnohými autormi [3]—[6], [8], [9]. Sledovanie nukleácie TiO_2 v skle systému $\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{TiO}_2$ je výhodné z toho hľadiska, že TiO_2 nukleuje v niektorých sklách tohto systémom v dvoch fázach (anatas, rutil), v závislosti od teplotného spracovania.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zvolené sklá sa pripravovali z p.a. chemikálií Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , TiO_2 a mletého kremeňa (99,9 hm. % SiO_2). Sklá sa tavili 2 h v elektrickej peci pri teplote 1500°C v PtRh tégliku. Homogenizácia sa zabezpečovala miešaním taveniny. Sklá sa získali vyliatím taveniny na ocelovú platňu.

Chemické zloženie lítнокremičitého skla odpovedá presne zlúčenine $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Toto sklo je dostatočne stabilné, preto sa dalo bez ťažkostí pripraviť uvedeným spôsobom v množstve 1000 g.

Chemické zloženie titaničitého skla $\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$ vyplynulo z predchádzajúcej práce [10], ktorá bola zameraná na prípravu fritt pre smaltárske účely, v ktorých TiO_2 kryštalizuje prednostne vo forme anatasovej modifikácie. Titaničité sklo má podstatne väčší sklon ku kryštalizácii, preto použitým spôsobom chladenia sa dalo pripraviť iba v množstve 200 g.

Nukleácia skiel sa sledovala v kompaktných úlomkoch skla o hmotnosti približne 1 g. Vzorky sa temperovali za účelom nukleácie a rastu kryštálov v elektrickej odporovej peci so stabilizáciou teploty, s presnosťou $\pm 1^\circ\text{C}$. Po každom temperovaní sa téglik so vzorkou prudko ochladzoval vo vode s ľadovou drťou.

Rýchlosť nukleácie sa vyhodnocovala počítaním kryštálov na fotografiách. Kryštály TiO_2 sa pozorovali na leptaných (2 % HF, 2 % NaOH, 15 s) nábrusoch elektrónovým riadkovacím mikroskopom. Kryštály $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ bolo výhodnejšie sledovať vo výbrusoch optickým mikroskopom.

Nukleácia $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$

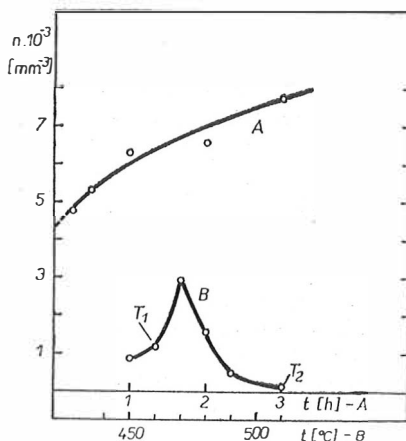
Vzorky skiel sa nukleovali 60 min pri teplotách 450 až 510°C a rast kryštálov prebiehal 5 min pri teplote 640°C . Experimentálne sa zistilo, že nukleácia za týchto podmienok prebieha ustálenou rýchlosťou. Nameraná závislosť rýchlosti nukleácie od teploty (obr. 3, 4, krivka B) je v dobrej zhode so známymi prácami [6], [8].

Dvojnásobná nukleácia $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ sa sledovala dvomi spôsobmi:

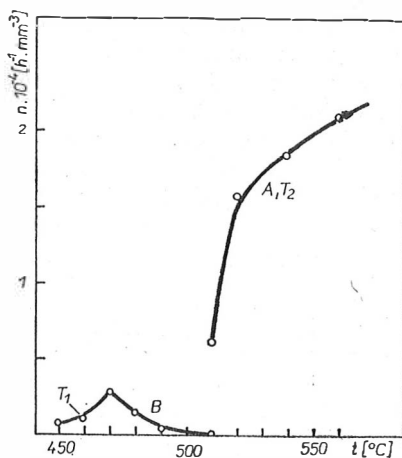
1. určoval sa vplyv času druhej nukleácie na neustálenú rýchlosť nukleácie. Teploty obidvoch nukleácií ($T_1 = 460^\circ\text{C}$, $T_2 = 510^\circ\text{C}$) a čas prvej nukleácie (60 min) boli konštantné a menil sa iba čas druhej nukleácie od 15 min do 3 h. Rast kryštálov prebiehal rovnako ako pri jednoduchej nukleácii 5 min pri teplote 640°C . Vzorky sa po každom temperovaní prudko ochladzovali.

Namerané výsledky sú na obr. 3, kde vidíme, že dvojnásobnou nukleáciou sa výrazne zvýšil počet kryštálov v porovnaní s jednoduchou nukleáciou.

2. sledoval sa vplyv teploty druhej nukleácie na neustálenú rýchlosť nukleácie. Teplota prvej nukleácie ($T_1 = 460^\circ\text{C}$) a čas prvej i druhej nukleácie (60 min) boli konštantné a menila sa teplota druhej nukleácie (T_2). Opäť aj v tomto prípade, ako vidíme na obr. 4, v porovnaní s jednoduchou nukleáciou, dvojnásobná nukleácia spôsobila výrazné zvýšenie neustálenej rýchlosti nukleácie.



Obr. 3. Krivka B — jednoduchá nukleácia, závislosť počtu nukleí od teploty pre 1 h nukleácie; Krivka A — dvojnásobná nukleácia, 1. nukleácia pri teplote T_1 (1 h), 2. nukleácia pri teplote T_2 — závislosť počtu nukleí od času druhej nukleácie.



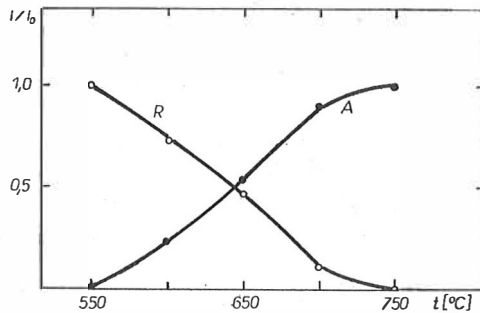
Obr. 4. Krivka B — jednoduchá nukleácia, závislosť ustálenej rýchlosti nukleácie od teploty; Krivka A — dvojnásobná nukleácia: 1. nukleácia pri teplote T_1 (1 h), 2. nukleácia v trvaní 1 h pri teplotách 510—560 °C — závislosť neustálenej rýchlosti nukleácie od teploty druhej nukleácie.

Dvojnásobná nukleácia TiO_2 v titaničitom skle

Nukleácia TiO_2 v titaničitých sklách má význam pre smalty, v ktorých, ako je známe [11], [12], anatas má vhodnejšie vlastnosti ako rutil. Cieľom tejto časti práce je dosiahnuť vhodným tepelným spracovaním prednostnú kryštalizáciu TiO_2 vo forme anatasu. Z predošlých prác vyplynulo [7], [10], [13], že uvedený problém je výhodné sledovať na skle o zložení $TiO_2 \cdot 1,38 Na_2O \cdot 1,38 B_2O_3 \cdot 3,50 SiO_2$.

Nukleácia kryštalických fáz v tomto skle sa posudzovala kvantitatívnu fázovou analýzou. Jednalo sa o stanovenie anatasu a rutilu vo vzorkách po tepelnom spraco-

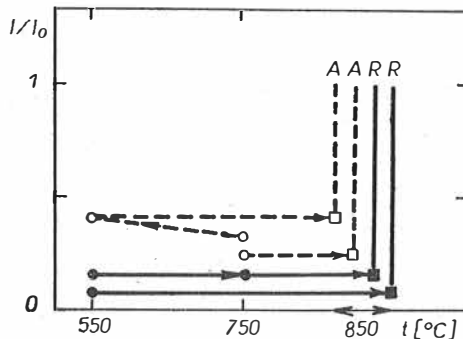
vaní (nukleácia a rast kryštálov). Relatívne zastúpenie týchto fáz je znázornené na obr. 5. v závislosti od teploty nukleácie. Vzorky sa nukleovali 1 h v rozmedzí teplôt 550–750 °C a rast kryštálov prebiehal 30 min pri teplote 850 °C.



Obr. 5. Relatívne zastúpenie fáz A – anatas, R – rutil vo vzorkách nukleovaných 1 h v rozmedzí teplôt 550–750 °C po raste kryštálov pri teplote 850 °C, stanovené kvantitatívnou röntgenovou fázovou analýzou.

Sklo sledovaného zloženia sa vyznačuje takmer separátnou nukleáciou anatasu pri teplote 750 °C a rutilu pri teplote 550 °C. Maximum nukleácie rutilu je v oblasti transformačnej teploty skla, ktorá podľa DTA merania je 560 °C. Metastabilný anatas nukleuje pri vyšších teplotách.

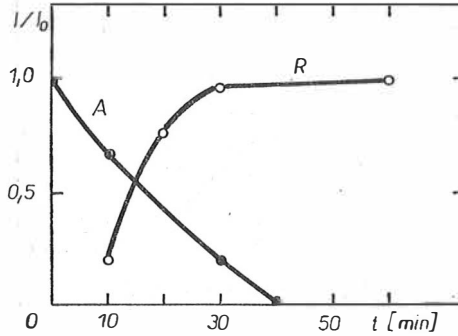
Z grafu na obr. 5 sa naskytá otázka, aké bude fázové zloženie vzoriek, ak vzorku nukleovanú pri teplote 550 °C (alebo 750 °C) budeme ešte druhýkrát nukleovať pri teplote 750 °C (alebo 550 °C), tzn. ak sa budú vzorky dvojnásobne nukleovať. Pri nukleácii vzoriek 1 h za týchto teplotných podmienok, sa získali zaujímavé výsledky. Schematicky sú znázornené na obr. 6. Vzorka nukleovaná 1 h pri teplote 550 °C



Obr. 6. Relatívne fázové zastúpenie vzoriek A – anatas, R – rutil v závislosti od teploty nukleácie pri jednoduchéj a dvojnásobnej nukleácii, rast kryštálov u všetkých vzoriek prebiehal pri teplote 850 °C.

a potom 1 h pri teplote 750 °C, z hľadiska fázového zloženia, je identická so vzorkou nukleovanou iba raz (1 h) pri teplote 550 °C. Druhá nukleácia sa neprejavila na fázovom zložení, ale spôsobila iba zvýšenie počtu kryštálov. Fázové zloženie vzoriek vo všetkých prípadoch sa zisťovalo po raste kryštálov (30 min pri teplote 850 °C). Druhá nukleácia sa prejavila podobným spôsobom aj u nukleácii anatasu.

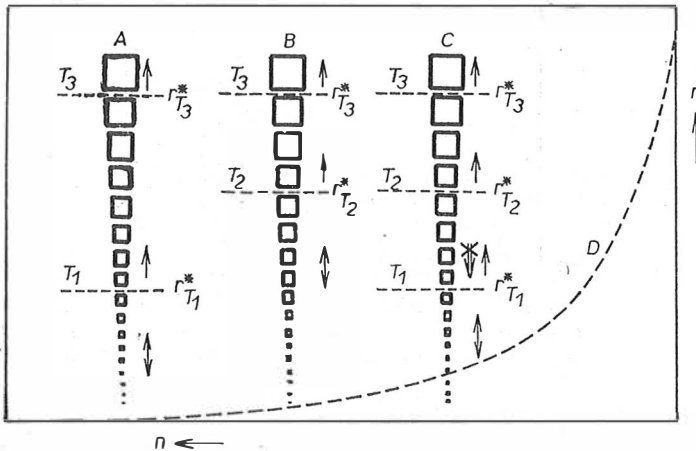
Fázové zloženie pri dvojnásobnej nukleácii závisí od času prvej nukleácie. Za konštantných podmienok druhej nukleácii ($T_2 = 750^\circ\text{C}$, čas = 1 h) a za konštantnej teploty prvej nukleácie ($T_1 = 550^\circ\text{C}$) menil sa čas prvej nukleácie. Ako vidíme na obr. 7, ak prvá nukleácia trvá menej ako 40 min, fázové zloženie závisí aj od druhej nukleácie. Vzorky obsahujú rutil aj anatás.



Obr. 7. Závislosť relatívneho fázového zloženia od času prvej nukleácie pri teplote 550°C , druhá nukleácia sa uskutočnila pri teplote 750°C , 1 h; A – anatás, R – rutil.

DISKUSIA

Dvojnásobná nukleácia u oboch typov skiel sa prejavila podobným spôsobom, poznamenala vlastnosti skla natolko, že proces prebiehajúci pri druhej nukleácii T_2 , po predchádzajúcej nukleácii pri teplote T_1 , sa výrazne odlišuje od procesu, ktorý prebieha v skle pri jednoduchšej nukleácii pri teplote T_2 .



Obr. 8. Schéma jednoduchšej (A, B), dvojnásobnej nukleácie (C) a rovnovážne rozdelenie počtu a veľkosti podkritických nuklei (D); T_1 , T_2 teploty nukleácie, T_3 teplota rastu kryštálov, $r_{T_1}^*$, $r_{T_2}^*$, $r_{T_3}^*$ sú kritické polomery nuklei pre príslušné teploty.

Dvojnásobná nukleácia lítnokremičitého skla (pri T_1 a T_2 , pričom $T_2 > T_1$) vykazuje výrazné zvýšenie rýchlosti nukleácie $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ v porovnaní s jednoduchou nukleáciou ($I_{510^\circ\text{C}} = 1,55 \cdot 10^2$, $I_{460 \rightarrow 510^\circ\text{C}} = 6,3 \cdot 10^3$ a $I_{460 \rightarrow 560^\circ\text{C}} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$).

Dvojnásobná nukleácia TiO_2 v titaničitom skle ($\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$) má vplyv na počet kryštálov a fázové zloženie. Dostatočne dlho trvajúca I. nukleácia vplýva na fázové zloženie a za týchto podmienok druhá nukleácia ovplyvňuje iba počet nuklei (kryštálov).

Proces jednoduchšej i dvojnásobnej nukleácie je schematicky znázornený na obr. 8. Pri teplotách T_1 a T_2 sa vzorky nukleujú a pri teplote T_3 prebieha rast kryštálov. Schéma A, B odpovedá jednoduchšej nukleácii a C dvojnásobnej nukleácii pri teplote T_1 a T_2 . V každom prípade v systéme sú prítomné nukleá rôznych veľkostí. Napríklad pri teplote T_1 kritická veľkosť nuklei je $r_{T_1}^*$. Nukleá menšie ako $r_{T_1}^*$ sa rozpadajú a rastú v súlade s krivkou rozdelenia počtu a veľkosti zhlukov (krivka D — obr. 8). Nukleá väčšie ako $r_{T_1}^*$ samovolne rastú, ale iba tie dorastú na kryštály pri teplote T_3 , ktoré dosiahli už pri teplote T_1 nadkritickú veľkosť $r_{T_3}^*$. Podobne prebieha jednoduchá nukleácia aj pri teplote T_2 (B), len rozdelenie počtu a veľkosti nuklei $< r_{T_2}^*$ je iné, ako pri teplote T_1 . Kritické nukleá $r_{T_2}^*$ sú väčšie ako nukleá $r_{T_1}^*$, tzn., že samovolný rast nuklei pri teplote T_2 začína pri väčších nukleách ako pri teplote T_1 . Nukleá $r_{T_1}^*$ sú za podmienok nukleácie T_2 podkritické.

Pri náhlej zmene teploty systému z teploty T_1 na T_2 , rozdelenie počtu a veľkosti nuklei prislúchajúce teplote T_1 , by sa malo zmeniť na rozdelenie, odpovedajúce teplote T_2 (C). Nukleá, ktoré už pri teplote prvej nukleácie T_1 nedosiahli veľkosť $r_{T_2}^*$, pri teplote druhej nukleácie T_2 by sa mali rozpadnúť, pretože sú pri teplote T_2 podkritické. Experimentálne sa však pozorovala iná skutočnosť. Miesto poklesu rýchlosti nukleácie sa pozorovalo výrazné zvýšenie rýchlosti nukleácie. Túto skutočnosť možno vysvetliť tým, že nenastáva predpokladaný rozpad podkritických nuklei, že disociácia (2) je výrazne zabrzdená v porovnaní s asociáciou (1). Rozsah veľkosti častíc, ktoré sú takto ovplyvnené v skle zloženia $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$, sa nedá kvantitatívne posúdiť. Kvalitatívne však možno predpokladať, že sa jedná aj o nukleá menšie ako $r_{T_1}^*$, pretože so zvyšovaním teploty T_2 sa rýchlosť dvojnásobnej nukleácie zvyšuje (obr. 4). Keby vzrast rýchlosti dvojnásobnej nukleácie bol spôsobený iba nukleami z intervalu $r_{T_1}^* \div r_{T_2}^*$, potom so zvyšovaním T_2 by sa nemohla zvyšovať rýchlosť dvojnásobnej nukleácie, pretože blíženie sa T_2 k T_3 sa dvojnásobná nukleácia mení vlastne v jednoduchú. Túto problematiku možno lepšie posúdiť v sledovanom titaničitom skle, kde experimentálne výsledky dokazujú, že disociácia nuklei TiO_2 pri druhej nukleácii (T_2) je zabrzdená v celom rozsahu veľkosti nuklei (zhlukov) TiO_2 . U tohto skla je výhoda v tom, že pri zmene teploty nukleácie z T_1 na T_2 nastáva zmena nukleácie fázy (rutil — anatas). Pri teplote T_1 (550°C) separátne nukleuje rutil a pri teplote T_2 (750°C) anatas. Pri zmene teploty nukleácie z T_1 na T_2 podkritické nukleá a zhluky rutilu sa nerozpadávajú vôbec, ale ďalej musia rásť, pretože nukleácia pri tejto teplote (T_2) sa neprejaví vznikom nuklei anatasu. Druhá nukleácia v sledovanom skle teda nemá vplyv na fázové zloženie, ale iba na počet kryštálov. Fázové zloženie určuje iba prvá nukleácia.

Effekt dvojnásobnej nukleácie v skle $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ pozorovali už skôr Fokin a spol. [6], ktorí zastávajú názor, že efekt je spôsobený rýchlym dorastaním podkritických nuklei pri teplote T_2 , vzniklých pri teplote T_1 , ktorých veľkosť je menšia ako $r_{T_1}^*$. Príčinu efektu vidia v samotných nukleách. Rast podkritických nuklei za uvedených podmienok sa potvrdil aj v tejto práci. Na základe pozorovania efektu v dvoch odlišných sklách ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ a $\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$) však možno

usudzovať, že efekt, rýchle dorastanie podkritických nukleí, miesto ich predpokladaného rozpadu, je dôsledok zmien štruktúry materskej fázy, ktoré v nej prebiehajú počas nukleácie pri prvej teplote nukleácie (T_1):

Z Á V E R

Dvojnásobná nukleácia kryštalickej fázy $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ v skle rovnakého zloženia pri teplote T_1 a T_2 (pričom $T_2 > T_1$) spôsobuje výrazné zvýšenie rýchlosti nukleácie (až 100 krát) v porovnaní s jednoduchou nukleáciou.

Jednoduchá nukleácia TiO_2 v skle $\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$ sa vyznačuje separátnou nukleáciou rutilu pri teplote 550°C a anatasu pri teplote 750°C . Dvojnásobná nukleácia pri teplotách $550 \rightarrow 750^\circ\text{C}$ a $750 \rightarrow 550^\circ\text{C}$ má vplyv na fázové zloženie a počet kryštálov. Prvá nukleácia, ak trvá dostatočne dlho, určuje fázové zloženie a druhá nukleácia vplyva na počet kryštálov.

Pozorovaný efekt dvojnásobnej nukleácie v sledovaných sklách súvisí so zabrzdením disociácie (rozpadu) nukleí pri náhlej zmene teploty.

Literatúra

- [1] Christian Z. W.: *The theory of transformation in metals and alloys*, s 377, 415 Pergamon press, Oxford 1965.
- [2] Hamel J. J. v knihe: *Nucleation* (Edited by A. C. Zettlemoyer) str. 489. M. Dekker, INC. New York 1969.
- [3] Rowlands E. G., James P. F.: *Physics Chem. Glasses* 20, 1 (1979).
- [4] Rowlands E. G., James P. F.: *Physics Chem. Glasses* 20, 9 (1979).
- [5] Neilson G. F., Weinberg M. C.: *J. Non — Crystalline Solids* 34, 137 (1979).
- [6] Fokin V. M., Filipovič V. N., Kalinina A. M.: *Fiz. i chim. stekla* 3, 129 (1977).
- [7] Pach L., Vaniš M., Vojtaššák I.: *XI th International Congress on Glass*, Proceedings II, str. 161, Prague 1977.
- [8] Matusita K., Tashiro M.: *J. Non — Crystalline Solids* 11, 471 (1973).
- [9] James P. F., Scott B., Armstrong P.: *Physics Chem. Glasses* 19, 24 (1978).
- [10] Pach L. v zborníku: *Termanal '79*, V. Tatry 1979, str. 121, Slov. chem. spoločnosť pri SAV,
- [11] Patrick R. F.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 34, 96 (1951).
- [12] Shanon R. D.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 38, 110 (1959).
- [13] Pach L., Vaniš M., Vojtaššák I.: *Silikáty* 21, 193 (1977).

ДВУХКРАТНАЯ НУКЛЕАЦИЯ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ И TiO_2 В СТЕКЛАХ

Ладислав Пах

Кафедра химической технологии силикатов,
химико-технологический факультет СШП, Братислава

Исследовали образование зародышей кристаллических фаз в стеклах $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2 \cdot 1,38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,50 \text{SiO}_2$. Пробы стекол подвергали как простому образованию зародышей, так и двукратному образованию зародышей, т. е. в соответствующих областях температуры проводили нуклеацию дважды при разных температурах. Пробы после каждой термической обработки резко охлаждали. Оценку нуклеации $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ проводили так, что подсчитывали кристаллы на микросъемках. Нуклеацию TiO_2 в виде анатаса и рutilа оценивали с помощью количественного фазового анализа.

Двукратная нуклеация $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ в стекле с одинаковым составом резко повышает скорость образования зародышей (рис. 3 и 4). Полученный результат находится

в противоречии с предполагаемыми результатами по классической теории нуклеации.

Двухкратная нуклеация TiO_2 в исследуемом стекле оказывает влияние на фазовый состав проб и на количество зародышей. Первая нуклеация, в том случае, когда длится достаточно долго (для рутила при температуре 550°C 40 мин), определяет фазовый состав и вторая нуклеация оказывает влияние на количество зародышей новой фазы.

Наблюдаемое явление двухкратной нуклеации в исследуемых стеклах можно объяснить заторможением диссоциации (распада) критических зародышей при резком изменении температуры нуклеации. Эффект со всей вероятностью является результатом изменений структуры исходной фазы, которые в ней наустпают во время первой нуклеации.

Рис. 1. Форма зависимости скорости нуклеации от температуры.

Рис. 2. Равновесное распределение количества и размера подкритических зародышей 1; 1 — теория Вольмера, 2 — теория Бекера-Дюринга.

Рис. 3. Кривая В — простая нуклеация, зависимость количества зародышей от температуры при 1 ч. нуклеации. Кривая А — двухкратная нуклеация, первая нуклеация при температуре T_1 (1 ч.), вторая нуклеация при температуре T_2 — зависимость количества зародышей от времени второй нуклеации.

Рис. 4. Кривая В — простая нуклеация, зависимость установившейся скорости нуклеации от температуры. Кривая А — двухкратная нуклеация: первая нуклеация при температуре T_1 (1 ч.), вторая нуклеация (1 ч.) при температурах 510 до 560°C — зависимость неустановившейся скорости нуклеации от температуры второй нуклеации.

Рис. 5. Относительное фазовое распределение фаз А — анатас, Р — рутил в пробах, подвергавшихся нуклеации 1 ч. в пределах температур 550 — 750°C после роста кристаллов при температуре 850°C , установленное с помощью количественного рентгеновского фазового анализа.

Рис. 6. Относительное фазовое распределение проб А — анатас, Р — рутил в зависимости от температуры нуклеации при простой и двухкратной нуклеации, рост кристаллов у всех проб протекал при температуре 850°C .

Рис. 7. Зависимость относительного фазового состава от времени первой нуклеации при температуре 550°C , вторая нуклеация проходила при 750°C , 1 ч.; А — анатас, Р — рутил.

Рис. 8. Схема простой (А, В), двухкратной нуклеации (С) и равновесное распределение количества и размеров подкритических зародышей (D); T_1 , T_2 — температуры нуклеации, T_1 — температура роста кристаллов, r_{T_1} , r_{T_2} , r_{T_3} — критические параметры зародышей для соответствующих температур.

DOUBLE NUCLEATION OF $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ AND TiO_2 IN GLASSES

Ladislav Pach

Chemical-Technological Faculty of the Slovak Technical University, Department of the Chemical Technology of Silicates, Bratislava

Nucleation of crystalline phases in the glasses $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$, and $\text{TiO}_2 \cdot 1.38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1.38 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.50 \text{SiO}_2$ was studied. The glass specimens were submitted to simple nucleation as well as to a double one, that means that in the respective temperature ranges the specimens were nucleated twice in succession at two various temperatures. After each heat treatment the specimens were rapidly quenched. Nucleation of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ was evaluated by counting the crystals on micrographs. Nucleation of TiO_2 in the form of anatase and rutile was assessed by quantitative phase analysis.

Double nucleation of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ in glass of identical composition increases markedly the nucleation rate (Figs 3 and 4). The result obtained is controversial to that expected according to the classical nucleation theory.

Double nucleation of TiO_2 in the glass in question has an influence on phase composition of the samples and on the number of nuclei. The first nucleation, when it takes a suitably long time (for rutile at 550°C it is 40 minutes), determines the phase composition while the second nucleation affects the number of nuclei.

The effect of double nucleation in the glasses in question can be explained by retarded dissociation (decomposition) of subcritical nuclei during abrupt change in the nucleation temperature. The effect is probably a result of structural changes in the matrix which takes place there in the course of the first nucleation.

Fig. 1. The shape of the relationship between nucleation rate and temperature.

Fig. 2. Equilibrium distribution of number and size of subcritical nuclei 1; 1 — Volmer's theory, 2 — Becker—Döring's theory.

Fig. 3. Curve B — simple nucleation, dependence of the number of nuclei on temperature for 1-hr nucleation. Curve A — double nucleation, 1-st nucleation at temperature T_1 (1 hr), 2-nd nucleation at temperature T_2 — the number of nuclei vs. the time of the second nucleation.

Fig. 4. Curve B — simple nucleation, temperature dependence of equalized nucleation rate. Curve B — double nucleation: 1-st nucleation at temperature T_1 (1 hr), 2-nd nucleation taking 1 hr at temperatures 510—560 °C — non-equalized nucleation rate vs. temperature of second nucleation.

Fig. 5. Relative representation of phases A — anatase, R — rutile, in specimens nucleated for 1 hr in the 550—750 °C temperature range of the crystal growth at 850 °C, determined by quantitative X-ray phase analysis.

Fig. 6. Relative phase representation of samples A — anatase, R — rutile, in terms of nucleation temperature for simple and double nucleation; the crystal growth takes place at 850 °C with all the samples.

Fig. 7. Relative phase composition vs. time of first nucleation at 550 °C, the second nucleation was carried out at 750 °C for 1 hr; A — anatase, R — rutile.

Fig. 8. Schematic diagram of simple (A, B), double nucleation (C) and equilibrium distribution of number and sizes of subcritical nuclei (D); T_1, T_2 — nucleation temperatures, T_3 — crystal growth temperature, $r_{T_1}^+, r_{T_2}^+, r_{T_3}^+$ — critical nucleus radii for the respective temperatures.